

# ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ НОСІЯ НА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК, ОТРИМАНИХ З ЕТИЛЕНУ НА Ni-, Co- ТА Fe-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Н.В. Лемеш, П.Є. Стрижак

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна, e-mail: lemeshnataliia@gmail.com*

*Досліджено вплив хімічної природи носія Ni-, Co- та Fe-вмісних каталізаторів нанесених методом просочення на MgO, CaO та CaCO<sub>3</sub> на структуру вуглецевих нанотрубок, синтезованих на них з етилену. Показано, що на каталізаторах, нанесених на оксид магнію утворюються вуглецеві нанотрубки з найменшими значеннями діаметрів та найбільш однорідні за діаметрами та морфологією, що обумовлено сильною взаємодією металу з носієм. Застосування каталізаторів, нанесених на CaO та CaCO<sub>3</sub> приводить до утворення різних типів вуглецевих нанотрубок за діаметрами та морфологією з домішками нановолокон, що спричинено переважно слабкою взаємодією між металом та носієм.*

## Вступ

Відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в 1991 р. [1] спричинило великий інтерес до дослідження їх незвичайних фізико-хімічних властивостей, які дозволяють застосовувати ВНТ в багатьох галузях промисловості [2]. Такі унікальні фізико-хімічні властивості нанотрубок визначаються їх структурними характеристиками, а саме морфологією, розподілом за діаметрами, чистотою, дефектністю, тощо. ВНТ поділяють на два основні структурні типи такі як одношарові та багатошарові. Одношарові ВНТ являють собою скручену у трубку графенову площину, що складається з шестикутників, утворених атомами вуглецю. Багатошарові нанотрубки, в свою чергу мають декілька морфологічних підвидів, серед яких найбільш розповсюдженими є циліндричні [3] та бамбукоподібні [4]. Циліндричні багатошарові ВНТ являють собою вкладені одна в іншу одношарові нанотрубки, в той час як ВНТ бамбукоподібної структури складаються з багатьох порожніх ділянок, які розділені перегородками зігнутих шарів графену. Окрім нанотрубок, в процесі їх синтезу можуть утворюватися також інші вуглецеві структури такі як аморфний вуглець, вуглецеві наночастинки, вуглецеві нановолокна (ВНВ), тощо. ВНВ відрізняються від ВНТ розташуванням графенових шарів, які розміщені перпендикулярно до осі волокна або під кутом, і, в більшості випадків не мають внутрішніх порожнин [5].

Активною фазою каталізатора синтезу ВНТ, що здійснюється шляхом термічного розкладу вуглецевмісних сполук найбільш часто є перехідні метали підгрупи заліза (Fe, Co, Ni), оскільки вони, на відміну від інших металів, здатні утворювати нестабільні та достатньо хімічно активні карбіди. В ґратці таких карбідів атоми вуглецю безпосередньо взаємодіють між собою та в першому наближенні утворюють вуглецеві ланцюги, що здатні дифундувати через викривлені ґратки металів [6, 7]. Для запобігання агрегації під час синтезу ВНТ метали підгрупи заліза наносять на носії, найбільш розповсюдженими з яких є Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8–10] та SiO<sub>2</sub> [9, 11]. На каталізаторах, нанесених на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiO<sub>2</sub> утворюються нанотрубки відносно однорідні за діаметрами та без домішок інших форм вуглецю. Однак використання таких носіїв має суттєві недоліки, оскільки вони є хімічно інертними, за рахунок чого їх важко видалити із зразків нанотрубок. Тому в даній роботі було запропоновано використання

в якості носіїв оксиди магнію та кальцію, а також карбонат кальцію, які легко розчиняються в неорганічних кислотах.

Відомо, що розмір наночастинок металу визначає діаметр нанотрубок [12]. На таких наночастинках розрізняють два основних механізми росту ВНТ: «кінчиковий» та «опорний». Обидва механізми включають в себе стадії молекулярної адсорбції, розкладу вуглецевмісного прекурсора на каталітично активній грані наночастинок (для нікелю це грань з індексом 100) та дифузію атомів вуглецю крізь наночастинку у випадку «кінчиковаго» механізму, або по поверхні наночастинок, при реалізації «опорного» механізму росту. Вуглець, що протифундував, відкладається на протилежній грані наночастинок (для нікелю це грань 111) у вигляді нанотрубки або нановолокна [12, 13]. Вважають, що сила взаємодії металу з носієм є визначальним фактором який впливає на механізм росту ВНТ [12, 14]. Слабка взаємодія приводить до утворення ВНТ за «кінчиковим» механізмом, в той час як сильна взаємодія визначає «опорний» механізм росту нанотрубок. В попередніх наших дослідженнях було встановлено, що у випадку каталізаторів на основі Ni та Co, нанесених на MgO та CaO методом співосадження сила взаємодії металу з носієм, і, відповідно структура вуглецевих нанотрубок визначається наявністю та природою змішаних оксидів при приготуванні каталізатора [15, 16]. Однак, досі залишається нез'ясованим яким чином хімічна природа носія та метод приготування просочених каталізаторів впливають на взаємодію металу з носієм, і відповідно на структуру утвореної фази каталізатору, які в свою чергу визначають механізм росту та параметри структури синтезованих на них ВНТ.

Отже, метою даної роботи було встановлення впливу хімічної природи носія каталізаторів на основі Ni, Co та Fe, приготовлених методом просочення на структурні характеристики багат шарових ВНТ, отриманих на таких каталізаторах методом термічного розкладу етилену. Для досягнення даної мети шляхом просочення нітратами нікелю, кобальту та феруму оксидів магнію, кальцію та карбонату кальцію було отримано три серії каталізаторів. Їх структура була проаналізована методом РФА. Синтезовані на них багат шарові ВНТ досліджували методом ПЕМ. З даних ПЕМ-мікрофотографій було розраховано розподіли нанотрубок за зовнішніми та внутрішніми діаметрами.

## Експеримент

Для синтезу ВНТ було приготовлено 9 каталізаторів на основі Ni, Co та Fe, нанесених на MgO, CaO та CaCO<sub>3</sub>.

Каталізатори, нанесені на оксид магнію готували наступним чином: 0,2 М водний розчин Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O або Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O змішували з 20%-ю водною суспензією MgO. Отриману суміш висушували і розтирали до однорідної маси. Так були одержані просочені каталізатори Ni/MgO, Co/MgO та Fe/MgO.

Каталізатори, нанесені на оксид кальцію, були приготовлені таким же самим чином, однак замість водної суспензії MgO використовувалась водна суспензія CaO. При цьому були отримані просочені каталізатори Ni/CaO, Co/CaO та Fe/CaO.

Каталізатори, нанесені на карбонат кальцію готували шляхом додавання 0,94 М водних розчинів Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O або Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O до порошку CaCO<sub>3</sub>. Таку колоїдну суміш висушували і прожарювали за 400 °C протягом 10 годин. Таким методом були отримані каталізатори Ni/CaCO<sub>3</sub>, Co/CaCO<sub>3</sub> та Fe/CaCO<sub>3</sub>.

Синтез ВНТ проводили в трубчастому кварцовому реакторі, в який поміщали кварцовий човник з каталізатором. Реактор нагрівали до необхідної температури (700 °C) в потоці водню і аргону (35 % об. H<sub>2</sub>; 65 % об. Ar) із швидкістю 5°C/хв. Після досягнення заданої температури в газову суміш подавали етилен (10 % об.). Швидкість газового потоку складала 700 мл/хв. Синтез проводили протягом 30 хв, після чого

реактор охолоджували до кімнатної температури в потоці водню та аргону та виймали з нього човник з синтезованим вуглецевим матеріалом.

Очистку ВНТ від аморфного вуглецю, наночастинок металу активної фази та носія проводили шляхом обробки 6 М розчином азотної кислоти [17]. 1 г синтезованого матеріалу, отриманих в процесі синтезу, подрібнювали до дрібнодисперсного порошку та поміщали в реакційну колбу, в яку додавали 50 мл розчину  $\text{HNO}_3$ . Колбу з отриманою сумішшю з'єднували з оберненим холодильником, нагрівали до температури кипіння азотної кислоти та кип'ятили протягом 1 години. Отриману суміш відфільтровували на скляному фільтрі та промивали водою.

Очищені ВНТ зважували та розраховували їх вихід за наступною формулою:

$$\omega = \frac{m}{M_{\text{кат}}} \quad (1)$$

де  $\omega$  – вихід нанотрубок ( $\text{г}/\text{г}_{\text{кат}}$ );  $m$  – маса очищених ВНТ, отриманих за наведених вище умов ( $\text{г}$ );  $M_{\text{кат}}$  – маса каталізатора ( $\text{г}$ ).

Також було встановлено процентний вміст ( $X\%$ ) ВНТ в кожному зразку:

$$X(\%) = \frac{m_o}{m_e} \cdot 100\% \quad (2)$$

де  $m_o$  – маса ВНТ після очистки,  $\text{г}$ ;  $m_e$  – маса вихідного вуглецевого матеріалу,  $\text{г}$ .

Структуру отриманих ВНТ аналізували методом ПЕМ на електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Зразки було перетерто в ступці зі спиртом, одержаний порошок наносили на мідну сіточку, покриту плівкою вуглецю, яку поміщали в мікроскоп. Для кожного зразка робили 10 ПЕМ-мікрофотографій та по ним розраховували розподіли ВНТ за зовнішніми та внутрішніми діаметрами.

Для встановлення фазового складу каталізаторів було проведено рентгенофазовий аналіз на дифрактометрі Bruker D8 Advance, в монохроматизованому (нікелевий фільтр)  $\text{CuK}\alpha$  – випромінюванні ( $\lambda=0,15184$  нм), крок  $2\theta=0,02^\circ$ , час експозиції 10 с/крок. Фазовий склад зразків визначався порівнянням положень рефлексів на дифрактограмах [18].

## Результати та обговорення

На рис. 1 наведені ПЕМ-зображення неочищених вуглецевих зразків, отриманих на каталізаторах  $\text{Me}/\text{MgO}$ . У всіх зразках присутні циліндричні багаточарові ВНТ. Вони є закрученими в глобули та утворюють агломерати. Наявність великої кількості перегинів свідчить про їх високу дефектність, тобто про наявність в стінках семикутників та п'ятикутників утворених атомами вуглецю [19]. ВНТ, отримані на таких каталізаторах містять лише незначну кількість домішок аморфного вуглецю.

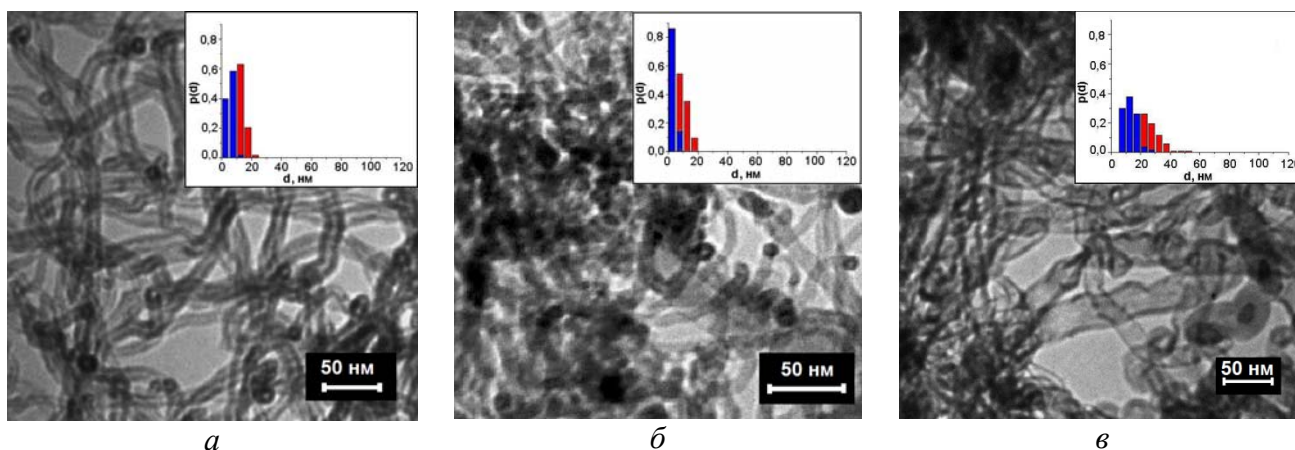
На кінцях переважної більшості нанотрубок, отриманих на каталізаторах  $\text{Ni}/\text{MgO}$  та  $\text{Co}/\text{MgO}$  не було виявлено наночастинок металу на кінцях, однак чіткість ПЕМ-зображень не дає можливості стверджувати це напевно. Це вказує на те, що вони ростуть за «опорним» механізмом росту [12], суть якого була описана вище. Такий механізм має місце при сильній взаємодії наночастинок металу, утворених під час відновлення каталізатору з поверхнею носія [12]. Така взаємодія, за думкою авторів робіт [20, 21] може відбуватися за рахунок перенесення електронної густини від Льюїсівських основних центрів на поверхні носія за донорно-акцепторним механізмом, або за рахунок інших факторів.

Морфологія ВНТ, що утворилися на залізовмісному каталізаторі відрізняється від морфології нанотрубок, синтезованих на нікелі та кобальті. З даних, наведених на

рис. 1в впливає, що на каталізаторі Fe/MgO утворюються ВНТ нерівномірної товщини, з більш широкими внутрішніми діаметрами і нерівними тонкими стінками.

В правому верхньому кутку ПЕМ-зображень наведені гістограми розподілів ВНТ за діаметрами. Світлі колонки відповідають розподілам їх за зовнішніми діаметрами, темні – за внутрішніми діаметрами. З даних, наведених на гістограмах видно, що ширина розподілів за зовнішніми діаметрами у ВНТ, отриманих на каталізаторах Ni/MgO(п), та Co/MgO(п) не перевищує 30 нм. Значення внутрішніх діаметрів для таких нанотрубок є приблизно вдвічі меншими ніж значення зовнішніх діаметрів.

Розподіли ВНТ за внутрішніми та зовнішніми діаметрами, синтезованих на каталізаторі Fe/MgO вдвічі ширші, ніж у нанотрубок, отриманих на нікелевому та кобальтовому каталізаторах. Відмінність морфології ВНТ, отриманих на залізовмісних каталізаторах спостерігали також і інші дослідники. Автори роботи [22] встановили, що на залізі утворюються нанотрубки з більш неоднорідною морфологією, в порівнянні з отриманими на кобальтових та нікелевих каталізаторах.



**Рис. 1.** ПЕМ-зображення ВНТ, отриманих на каталізаторах: а – Ni/MgO; б – Co/MgO; в – Fe/MgO.

На рис. 2 наведені ПЕМ-зображення неочищених ВНТ, отриманих на каталізаторах Me/CaO. З даних, наведених на рисунку, випливає, що нанотрубки синтезовані на таких каталізаторах, відрізняються за морфологією та шириною розподілів за діаметрами від ВНТ, отриманих на каталізаторах Me/MgO. В усіх вуглецевих зразках, синтезованих на Me/CaO, спостерігається наявність двох типів ВНТ. До першого типу були віднесені нанотрубки з діаметрами ~10–20 нм. Вони мають тонкі стінки і велику кількість перегинів, а, відповідно, і дефектів. ВНТ другого типу мають значно більші зовнішні діаметри (~50–80 нм) та меншу кількість дефектів. Присутність останніх у зразку призводить до значного розширення розподілів за зовнішніми діаметрами. На кінцях та всередині деяких ВНТ капсульовані наночастинки металу активної фази, вкриті вуглецевими шарами (вказані колами). Це вказує на «кінчиковий» механізм росту нанотрубок [12]. Наночастинки металів були виявлені переважно на ВНТ з «великими» діаметрами, що узгоджується з твердженням авторів роботи [23] про те, що ВНТ за «кінчиковим» механізмом утворюються на наночастинках з розмірами більше 20 нм. Такі наночастинки, за думкою авторів даної роботи, слабо зв'язані з носієм і відриваються від нього в процесі дифузії атомів вуглецю крізь частинку під час росту ВНТ. Тобто в даному випадку має місце слабка метал-носій взаємодія.

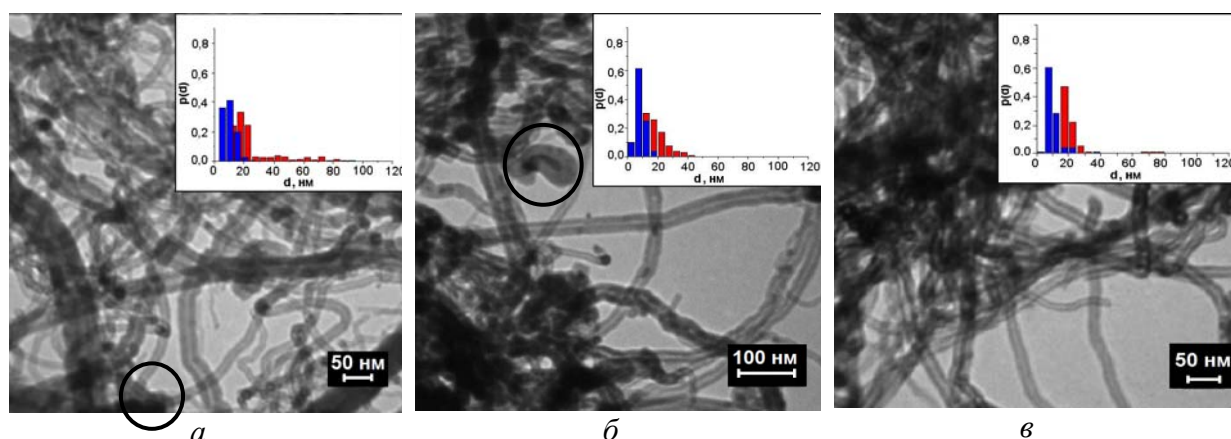
Наночастинок металу на кінцях ВНТ з «малими» діаметрами не було виявлено, що вказує на «опорний» механізм їх росту, і, відповідно на сильну взаємодію металу з

носієм. Автори роботи [23] вказують на те, що за «опорним» механізмом ВНТ ростуть саме на наночастинках з невеликими діаметрами (5-10 нм), які міцно тримаються на носії і при цьому ВНТ ростуть над наночастинками металу шляхом поверхневої дифузії атомів вуглецю.

Такі дві різні типи взаємодії можуть визначатися силами Ван-дер-Ваальса (слабка взаємодія) та шляхом перенесення електронної густини на наночастинки металу активної фази від ОН-груп, які виступають Льюїсівськими основними центрами (сильна взаємодія) [20, 24]. Кількість таких поверхневих груп на CaO є, вірогідно, меншою ніж на поверхні MgO і за рахунок цього наночастинки металу менш міцно тримаються на поверхні носія. Деякі з наночастинок залишаються в достатньо високодисперсному стані (10-20 нм). На таких наночастинках утворюються ВНТ з порівняно невеликими діаметрами за «опорним» механізмом росту. Однак певна частина таких наночастинок, на нашу думку агломерують з утворенням частинок більших розмірів, на яких утворюються ВНТ за «кінчиковим» механізмом росту більших діаметрів.

З метою порівняння структурних характеристик ВНТ, синтезованих на каталізаторах Me/CaO, з структурою ВНТ, отриманих на іншому кальцій-вмісному носії за відмінною методикою, було запропоновано використання каталізаторів Me/CaCO<sub>3</sub>. Отримані в процесі синтезу на таких каталізаторах неочищені вуглецеві зразки було проаналізовано методом ПЕМ.

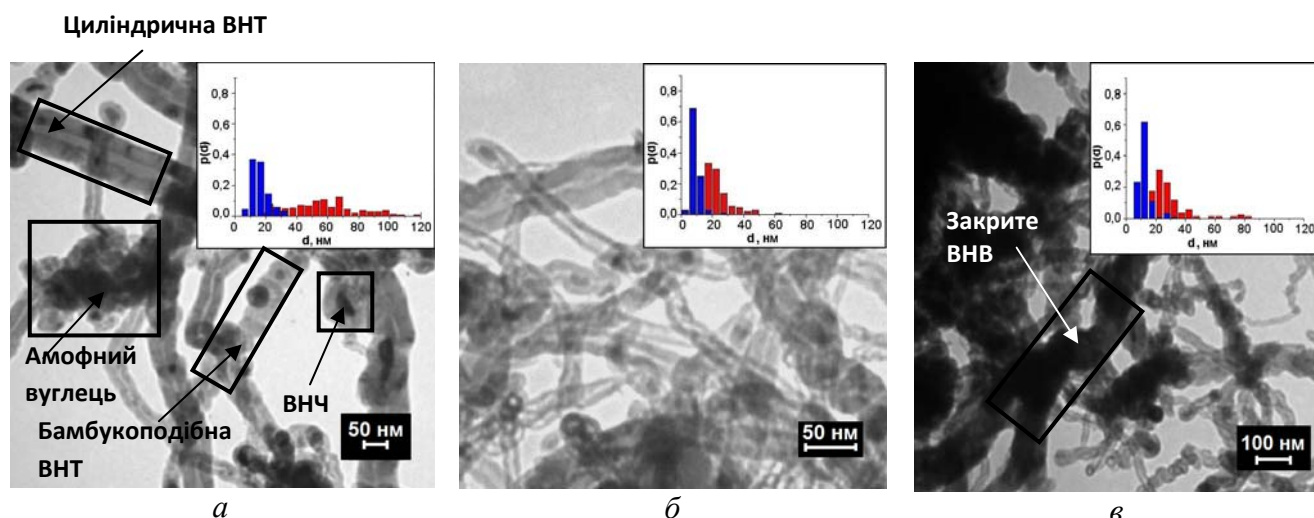
З даних, наведених на рис. 3 випливає, що ВНТ, синтезовані на каталізаторах Ni/CaCO<sub>3</sub>, Co/CaCO<sub>3</sub> та Fe/CaCO<sub>3</sub>, є найбільш неоднорідними за своєю морфологією та мають найбільшу кількість дефектів. В зразках присутні циліндричні та бамбукоподібні нанотрубки з зовнішніми діаметрами ~20-50 нм. На кінцях багатьох з них знаходяться наночастинки металу, що підтверджує «кінчиковий» механізм їх росту, і відповідно слабку взаємодію наночастинок металу з носієм. Поверхня бамбукоподібних нанотрубок не є гладкою і вони за структурою нагадують косичку. Кожна така «косичкоподібна» нанотрубка складається з декількох відділень приблизно однакового розміру, більшість з яких порожні, однак деякі з них містять наночастинки металу в середині.



**Рис. 2.** ПЕМ-зображення ВНТ, отриманих на каталізаторах: а – Ni/CaO; б – Co/CaO; в – Fe/CaO.

На рис. 3в присутні наноструктури (вони позначені на рисунку прямокутниками) які не мають внутрішньої порожнини і їх зовнішній діаметр перевищує 100 нм. Це дає нам підстави віднести їх до закритих нановолокон [5]. Крім зазначених вуглецевих наноструктур в зразках був виявлений аморфний вуглець та вуглецеві наночастинки.

Розподіли ВНТ за зовнішніми діаметрами, отриманих на каталізаторах Me/CaCO<sub>3</sub> є найбільш широкими. Їх діапазон в може досягати до 120 нм (рис 3а). Це також вказує на наявність в зразку нановолокон, оскільки діаметри ВНТ повинні бути меншими ніж 100 нм.



**Рис. 3.** ПЕМ-зображення ВНТ, отриманих на каталізаторах: а – Ni/CaCO<sub>3</sub>; б – Co/CaCO<sub>3</sub>; в – Fe/CaCO<sub>3</sub>.

В табл. 1 наведені виходи на 1 г каталізатора, процентний вміст їх в зразку та параметри розподілів ВНТ, отриманих на каталізаторах, нанесених на MgO, CaO та CaCO<sub>3</sub>. Аналіз даних, наведених в таблиці, дозволяє зробити висновок, що встановити закономірності впливу природи металу активної фази та носія на вихід ВНТ в даному ряду каталізаторів неможливо.

**Таблиця 1.** Виходи, процентний вміст та параметри розподілів за діаметрами ВНТ, отриманих на Ni, Co та Fe каталізаторах, нанесених на різні носії

Каталізатор	$\omega$ , г/Г <sub>кат</sub> за 30 хв.	$\langle d \rangle_3$ , нм	$\sigma_3$ , нм	$\langle d \rangle_B$ , нм	$\sigma_B$ , нм	X ВНТ, %
Ni/MgO	1,0	13	4	5	5	78
Co/MgO	1,5	10	3	3	3	69
Fe/MgO	1,2	19	8	8	5	75
Ni/CaO	1,7	28	18	10	4	84
Co/CaO	1,3	27	8	9	3	78
Fe/CaO	1,1	23	11	10	5	80
Ni/CaCO <sub>3</sub>	1,1	56	23	16	5	50
Co/CaCO <sub>3</sub>	1,1	42	9	10	3	65
Fe/CaCO <sub>3</sub>	1,2	37	13	12	4	58

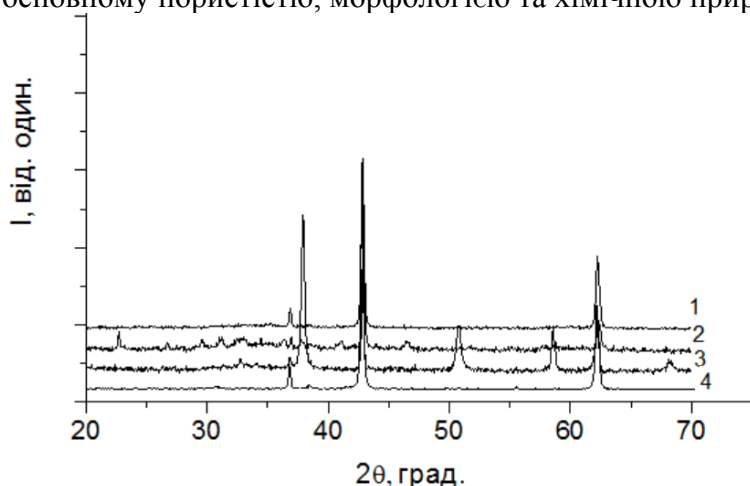
$\langle d \rangle_3$  – середнє значення зовнішнього діаметру, нм;  $\langle d \rangle_B$  – середнє значення внутрішнього діаметру, нм;  $\sigma_3$  – середньоквадратичне відхилення зовнішніх діаметрів, нм;  $\sigma_B$  – середньоквадратичне відхилення внутрішніх діаметрів, нм.

Виходи ВНТ отриманих на всіх каталізаторах близькі за значеннями. Найбільший вихід досягається на каталізаторі Ni/CaO. З даних, наведених в таблиці також впливає, що найменші значення внутрішніх та зовнішніх діаметрів мають ВНТ,

отримані на каталізаторах Me/MgO. Це вказує на найвищу дисперсність наночастинок металу утворених під час відновлення цих каталізаторів. Застосування каталізаторів Me/CaCO<sub>3</sub> призводить до утворення ВНТ з найбільшими значеннями внутрішніх та зовнішніх діаметрів розподіли яких є найбільш широкими серед усіх зразків. Це, на нашу думку обумовлено тим, що в зразку присутні різні морфологічні типи вуглецевих нанотрубок та вуглецевих нановолокон. Така неоднорідність вуглецевих наноструктур, на нашу думку може виникати за рахунок утворення наночастинок металу несферичної форми, а також їх агрегацією під час приготування та відновлення каталізатора. Відповідно цим також пояснюється найменший процентний вміст ВНТ в зразках, отриманих на каталізаторах Me/CaCO<sub>3</sub>, оскільки при агрегації наночастинок металу до кластерів з розмірами більше 100 нм відбувається їх закоксування та утворення аморфного вуглецю [13].

Для більш детального з'ясування зв'язку між структурою каталізаторів та структурою ВНТ, каталізатори Me/MgO, Me/CaO та Me/CaCO<sub>3</sub> було проаналізовано методом РФА. З даних дифрактограм було встановлено кількість та тип кристалічних фаз, які входять в кожен каталізатор до відновлення та виявлено кореляцію між отриманими даними та структурою ВНТ.

На рис. 4 наведені дифрактограми каталізаторів Me/MgO. Було встановлено, що в дифрактограмах просочених каталізаторів Ni/MgO, Co/MgO та Fe/MgO проявляються характеристичні рефлекси за однакових брегівських кутів 37, 43 та 62°, які співпадають з рефлексами від MgO (крива 4), який має кубічну гранецентровану ґратку (просторова група – Fm-3m(225), a=0,422 нм) [18]. Наявність на кривій 3 рефлексів за кутів 38, 51, 58 та 68° на кривій 3 вказує на присутність в такому зразку кристалічної фази Mg(OH)<sub>2</sub> з гексагональною кристалічною ґраткою, яка має параметри елементарної комірки 0,315 та 0,478 нм [18]. Кристаліти нітратів нікелю, кобальту та заліза не проявляються в дифрактограмі, що може бути обумовлено їх малими розмірами та невисокою концентрацією. Отже, в зразках каталізаторів, отриманих методом просочення, в результаті змішування водних розчинів нітратів металів з оксидом магнію носій, вкривається шаром Mg(OH)<sub>2</sub>. Таким чином, значних відмінностей в структурі каталізаторів, нанесених на оксид магнію в залежності від природи металу не було виявлено, що вказує на те, що дисперсність наночастинок металу визначається в основному пористістю, морфологією та хімічною природою носія.



**Рис. 4.** Дифрактограми каталізаторів Ni/MgO (1), Fe/MgO (2), Co/MgO (3) та кристалічного MgO (4).

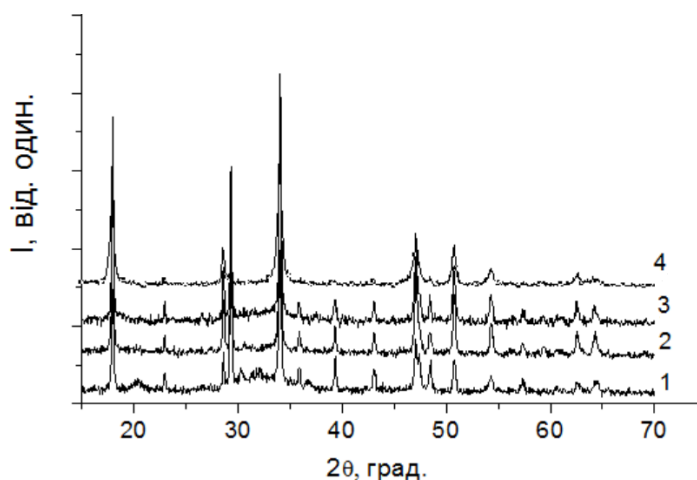
З даних, наведених на рис. 5 випливає, що дифрактограми просочених каталізаторів (криві 3, 4, 5) містять інтенсивні рефлекси, положення яких співпадає з рефлексами від чистого CaO (крива 6). Інтенсивні піки на кривих 3, 4, 5 та 6 при  $2\theta=18, 28, 34, 47, 51, 54, 62$  та  $64^\circ$  відповідають кристалічній фазі Ca(OH)<sub>2</sub>. Наявність

рефлексів при кутах 29, 36, 39, 43, 48 та 57° вказує на присутність в зразках  $\text{CaCO}_3$ . Гідроксид кальцію має гексагональну кристалічну ґратку з примітивним типом комірки ( $a=0,359$  нм та  $c=0,492$  нм, просторова група  $R\text{-}3m1(164)$ ) [18]. Кристалічна ґратка карбонату кальцію є примітивною ромбоєдричною, відноситься до просторової групи  $R\text{-}3c(167)$ , та характеризується параметрами елементарної комірки  $a=0,499$  нм та  $c=1,708$  нм [18]. Кристалічній структурі  $\text{CaO}$  з кубічною ґраткою ( $a=0,47$  нм) на кривих 1, 2, 3 та 6 відповідають піки при  $2\theta=32, 37, 54$  та  $65^\circ$  [18].

Таким чином, вихідний носій містить  $\text{CaO}$ , який, ймовірно, вкритий оболонкою гідроксиду та карбонату кальцію, структура якого не змінюється під час приготування просочених каталізаторів. Рефлекси від активної фази на кривій 3 знаходяться при  $2\theta=18, 19, 21, 22, 32, 35^\circ$ . Вони походять від кристалічної фази  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з моноклінною кристалічною ґраткою ( $a=1,49$  нм,  $c=0,61$  нм,  $c2/c(15)$ ). Піки на кривій 4 при кутах 18, 25,5, 31, 35 та  $45^\circ$  відповідають  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з триклінною кристалічною ґраткою ( $a=0,57$  нм,  $b=1,19$  нм,  $c=0,77$  нм) [18].

На кривій 1 піки при  $2\theta=20,5$  та  $37^\circ$  вказують на утворення під час приготування каталізатора  $\text{Ca}_2\text{FeO}_3(\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з гексагональною кристалічною ґраткою, яка має примітивний тип комірки з параметрами  $a=0,59$  нм,  $c=0,86$  нм (просторова група  $P^*, -3(o)$ ) [122]. Рефлекси при кутах 18 та  $30\text{--}33^\circ$  вказують на присутність в зразку гідроксид оксиду заліза ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), який, ймовірно, утворюється при гідролізі нітрату заліза. Кристалічна ґратка його є гексагональною з примітивним типом комірки ( $a=1,179$  нм,  $c=0,99$  нм,  $P21/c(14)$ ) [18].

ВНТ, які утворюються на просочених каталізаторах  $\text{Me}/\text{CaO}$ , характеризуються подібною морфологією (рис. 3.3) та близькими значеннями середніх діаметрів (таблиця 1). Активна фаза існує у вигляді нітратів. Нітрати в реакційному середовищі розкладаються до оксидів та відновлюються до металевих наночастинок. Під час таких хімічних перетворень, ймовірно, і відбувається агрегація деякої частини наночастинок металу. Виходячи з попередніх обговорень, у випадку просочених каталізаторів  $\text{Me}/\text{CaO}$ , основними стримуючими факторами агрегації наночастинок металу є лише пористість носія та слабкі сили Ван-дер-Ваальса. Якщо діаметри нанотрубок визначаються розмірами наночастинок металу [25.,13], тоді можна припустити, що в процесі утворення наночастинок металів при відновленні просочених каталізаторів відбувається утворення великої кількості крупних наночастинок металів, на яких утворюються ВНТ з діаметрами більше 50 нм (рис. 3.3-б, г).

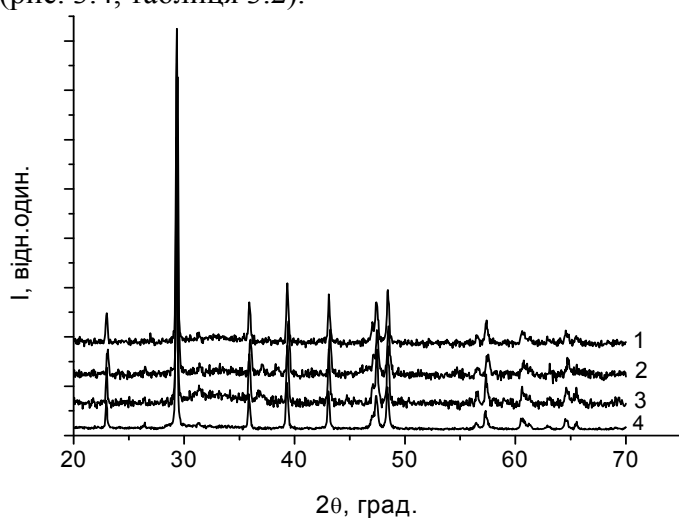


**Рис. 5.** Дифрактограми каталізаторів  $\text{Fe}/\text{CaO}$  (1),  $\text{Ni}/\text{CaO}$  (2),  $\text{Co}/\text{CaO}$  (3) та кристалічного  $\text{CaO}$  (4).

На рис. 6 наведені дифрактограми каталізаторів  $\text{Me}/\text{CaCO}_3$ , а також дифрактограма вихідного  $\text{CaCO}_3$ . В усіх дифрактограмах проявляються піки при кутах 23, 29, 36, 38, 43, 47 та  $49^\circ$ , а також в області кутів  $57\text{--}66^\circ$ , присутність яких вказує на



існування в зразках  $\text{CaCO}_3$  з примітивною ромбоєдричною кристалічною ґраткою, яка відноситься до просторової групи  $R\text{-}3c(167)$  та має параметри елементарної комірки 0,49 та 1,71 нм [18]. На кривій 1 можна розрізнити неінтенсивні піки при  $2\theta=37$  та  $43^\circ$ , які відповідають  $\text{NiO}$  з кубічною ґраткою (просторова група –  $Fm\text{-}3m(225)$ ,  $a=0,417$  нм) [18]. На кривій 2 піки при  $2\theta=37$  та  $38^\circ$  вказують на наявність в каталізаторі  $\text{Co}/\text{CaCO}_3$  кристалічної модифікації  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  з ромбоєдричною ґраткою ( $a=0,908$  нм,  $c=1,038$  нм) [18]. Невеликий підйом в області  $32\text{--}34^\circ$  на кривій 3 вказує на присутність в зразку каталізатора  $\text{Fe}/\text{CaCO}_3$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з примітивною гексагональною ґраткою (просторова група  $P6_3/m(171)$ ,  $a=0,556$  нм,  $c=2,255$  нм) [18]. Таким чином, в каталізаторах  $\text{Ni}/\text{CaCO}_3$  та  $\text{Fe}/\text{CaCO}_3$  було виявлено кристалічну фазу носія, а також фази оксидів металів активної фази, які утворилися під час прожарювання за  $400^\circ\text{C}$ . У випадку  $\text{Co}/\text{CaCO}_3$  відбувається утворення змішаного оксиду металу активної фази з носієм. Відповідно до попередніх міркувань, цим можна пояснити найбільший процентний вміст ВНТ, отриманих на каталізаторі  $\text{Co}/\text{CaCO}_3$  (рис. 3.4, таблиця 3.2).



**Рис. 6.** Дифрактограми каталізаторів  $\text{Fe}/\text{CaCO}_3$  (1),  $\text{Co}/\text{CaCO}_3$  (2),  $\text{Ni}/\text{CaCO}_3$  (3) та кристалічного  $\text{CaCO}_3$  (4).

Таким чином, встановлено, що хімічна природа носія в каталізаторах  $\text{Me}/\text{MgO}$ ,  $\text{Me}/\text{CaO}$  та  $\text{Me}/\text{CaCO}_3$  визначає силу взаємодії між металом та носієм, що впливає на розміри та розподілення наночастинок металу активної фази по поверхні носія, і, відповідно, визначає морфологію, діаметри та чистоту ВНТ. Встановлено, що ВНТ найбільш однорідні за морфологією, з найменшими діаметрами та найбільш вузькими розподілами за діаметрами утворюються на каталізаторах  $\text{Me}/\text{MgO}$ . Це може бути обумовлено сильною взаємодією між металом та носієм, яка може реалізуватися завдяки переносу електронної густини з ОН-груп на поверхні носія. Сильна взаємодія між металом та носієм сприяє підвищенню дисперсності наночастинок металу по поверхні носія та їх росту за «опорним» механізмом.

Застосування каталізаторів  $\text{Me}/\text{CaO}$  приводить до утворення двох типів ВНТ, які, на нашу думку, ростуть за двома різними механізмами. ВНТ з діаметрами 10-20 нм утворюються за «опорним» механізмом росту на наночастинках металів відповідного розміру внаслідок сильної взаємодії між наночастинками металу та носієм. Нанотрубки з діаметрами 50-80 нм, утворюються на агломерованих наночастинках за «кінчиковим» механізмом росту, взаємодія з носієм яких є слабкою і визначається лише силами Ван-дер-Ваальса.

На каталізаторах  $\text{Me}/\text{CaCO}_3$  утворюється суміш бамбукоподібних та циліндричних ВНТ з домішками вуглецевих нановолокон та аморфного вуглецю, що пов'язано зі слабкою взаємодією між металом та носієм, яка обумовлена, на нашу думку, переважно силами Ван-дер-Ваальса. Така слабка взаємодія може бути пов'язана

з хімічними перетвореннями носія під час приготування каталізатору, його відновлення та синтезу ВНТ, за рахунок яких відбувається агрегація наночастинок металу до кластерів несферичної форми та великих розмірів.

### Література

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56–58.
2. Liu L. Q., Ma W. J., Zhang Z. Macroscopic Carbon Nanotube Assemblies: Preparation, Properties, and Potential Applications // *Small*. 2011. V. 7, N 11. P. 15041520.
3. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Sen R. et al. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 293, N 1–2. – P. 47–50.
4. Wang X. Hu W., Liu Y. et al. Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine // *Carbon*. – 2001. – V. 39, № 10. – P. 1533–1536.
5. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В. Механизм образования углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов: Термодинамический анализ стадии зародышеобразования // *Кинетика и катализ*. – 2003. – Т. 44, N 5. – С. 791 – 800.
6. Ding F. Rosén A., Bolton K. Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotube growth // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121, N 6. – P. 2775–2779.
7. Коттон Ф.А., Вилкинсон Г. Современная неорганическая химия. Т. 2. – Москва: Мир, 1969. – 680 с.
8. Resende V.G., Grave E., Cordier A. et al. Catalytic chemical vapor deposition synthesis of single- and double-walled carbon nanotubes from  $\alpha$ -(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders and self-supported foams // *Carbon*. – 2009. – V. 47, N. 2. – P. 482–492.
9. Su M., Zheng B., Liu J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 322, N 5. – P. 321–326.
10. Colomer J.-F., Bister G., Willems I. et al. Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons // *Chem. Commun.* – 1999. – V. 14. – P. 1343–1344
11. Kakehi K., Noda S., Chiashi S. Supported Ni catalysts from nominal monolayer grow single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 428, N 4–6. – P. 381–385.
12. Baker R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments // *Carbon*. – 1989. – V. 27, N 3. – P. 315–323.
13. Фенелонов Б.В. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. – 442 с. – (2-е изд., испр. и доп.).
14. Cassel A.M., Raymake A., Kong J. et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – P. 6484–6492.
15. Лемеш Н.В., Трипольский А.И. Структура углеродных нанотрубок, синтезированных разложением этилена на кобальте, нанесенным на основные оксиды // *Теорет. и Эксперим. Химия* 2014. – Т. 50, N 5. – С. 295–298.
16. Лемеш Н.В., Стрижак П.Е., Трипольский А.И. Влияние природы носителя никельсодержащих катализаторов синтеза углеродных нанотрубок на их внутренний и внешний диаметры // *Теорет. и Эксперим. Химия*. – 2013. – Т. 49, N 2. – С. 110–114.
17. Lefebvre J., Antonov R., Johnson A.T. STM morphology study of ropes of single-wall carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*. – 1998. – V.67, N 1. – P.71–74.
18. ICDD PDF-2 Version 2.0602 (2006).
19. Ebbesen T.W., Takada T. Topological and sp<sup>3</sup> defect structures in nanotubes // *Carbon*. – 1995. – V. 33, N 7. – P. 973–978.
20. Vander Wal R.L., Ticich T.M., Curtis V.E. Substrate–support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth // *Carbon*. – 2001. – V. 39, N 15. – P. 2277–2289.

21. Танабе К. Твёрдые кислоты и основания. (под редакцией проф. К.В.Топчиевой) – М.: Мир, 1973. – 184 с.
22. Fonseca A., Hernadi K., Nagy J.B. et al. Optimization of catalytic production and purification of buckytubes // J. Mol. Catal. A: Chem. – 1996. – V. 107. – P. 159–168.
- A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea et al. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size // Carbon – 2008. – V. 46. – P. 1331–1338.
23. Borowiecki T. Effect of the support on the coking of nickel catalysts in the hydrocarbon steam reforming // React. Kinet. Catal. Lett. – 1987. – V. 33, N 2. – P. 428–434.

## **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭТИЛЕНА НА Ni-, Co- И Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Н.В. Лемеш, П.Е. Стрижак**

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина, e-mail: lemehnataliia@gmail.com*

*Исследовано влияние химической природы носителя Ni-, Co- и Fe-содержащих катализаторов нанесенных методом пропитки на MgO, CaO и CaCO<sub>3</sub> на структуру углеродных нанотрубок, синтезированных на них из этилена. Показано, что на катализаторах, нанесенных на оксид магния образуются углеродные нанотрубки с наименьшими значениями диаметров и наиболее однородные по диаметрам и морфологии, что обусловлено сильным взаимодействием металла с носителем. Применение катализаторов, нанесенных на CaO и CaCO<sub>3</sub> приводит к образованию различных типов углеродных нанотрубок отличающихся диаметрами и морфологией, с примесями нановолокон, что вызвано в основном слабым взаимодействием между металлом и носителем.*

## **EFFECT OF THE CHEMICAL NATURE OF THE SUPPORT ON THE STRUCTURAL PARAMETERS OF CARBON NANOTUBES OBTAINED FROM ETHYLENE ON Ni-, Co- AND Fe-CONTAINING CATALYSTS**

**N.V. Lemesh, P.E. Strizhak**

*L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine  
Ukraine, 03028, Kyiv, Nauky Av., 31, e-mail: lemehnataliia@gmail.com*

*The effect of the chemical nature of the support of the Ni-, Co- and Fe-containing catalysts deposited by impregnation method on MgO, CaO and CaCO<sub>3</sub> on structure of carbon nanotubes synthesized over them from the ethylene was investigated. It is shown that the catalysts deposited on magnesium oxide produced carbon nanotubes with the lowest diameters and most uniform diameters and morphology, due to the strong interaction of metal with the support. The use of catalysts with CaO and CaCO<sub>3</sub> supports leads to the formation of different types of carbon nanotubes by diameters and morphology and with nanofibers impurities that caused predominantly by the interaction between the metal and support.*